

*See English Equivalent
US 6,057,386*

EMULSION, ITS PREPARATION, AND PREPARATION OF OIL COMPOSITION

Patent number: JP2000281903
Publication date: 2000-10-10
Inventor: MORITA YOSHIJI; KOBAYASHI KAZUO; TACHIBANA TAKASHI
Applicant: DOW CORNING TORAY SILICONE
Classification:
- **international:** C08L83/04; C08J3/03; C08J3/075
- **european:**
Application number: JP19990076766 19990319
Priority number(s): JP19990076766 19990319; JP19980178116 19980610; JP19990016338 19990125

Report a data error here

Abstract of JP2000281903

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicone oil or organic oil emulsion having crosslinked silicone particle-containing silicone oil or organic oil droplets dispersed in water, and an oil composition in which crosslinked silicone particles are uniformly dispersed. **SOLUTION:** A silicone oil or organic oil emulsion contains silicone oil or organic oil droplets having an average particle diameter of 0.1-500 μm dispersed in water which droplets contain crosslinked silicone particles having an average particle diameter of 0.05-100 μm (provided that the particles of the crosslinked silicone particles are smaller in particle diameter than the silicone oil or organic oil droplets). The silicone oil or organic oil emulsion can be obtained by dispersing a crosslinkable silicone composition containing a non-crosslinkable silicone oil or organic oil in water to effect crosslinking reaction. Further, a method for preparing an oil composition in which crosslinked silicone particles are dispersed comprises removing water from a crosslinked silicone particle-containing silicone oil or organic oil emulsion in silicone oil or organic oil droplets.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USP 10)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-281903

(P2000-281903A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/03	CFH	C 0 8 J 3/03	CFH 4 J 0 0 2
3/075	CFH		

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平11-76766	(71) 出願人	000110077 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
(22) 出願日	平成11年3月19日 (1999. 3. 19)	(72) 発明者	森田 好次 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内
(31) 優先権主張番号	特願平10-178116	(72) 発明者	小林 和男 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内
(32) 優先日	平成10年6月10日 (1998. 6. 10)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平11-16338		
(32) 優先日	平成11年1月25日 (1999. 1. 25)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エマルジョン、その製造方法、およびオイル組成物の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 水中に分散しているシリコンオイルまたは有機オイルの液滴中に架橋シリコン粒子を含有しているシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョン、および架橋シリコン粒子を均一に分散しているオイル組成物。

【解決手段】 水中に分散している平均粒径0.1～500 μmのシリコンオイルまたは有機オイルの液滴中に、平均粒径0.05～100 μmの架橋シリコン粒子を含有しているシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョン。非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルを含有している架橋性シリコン組成物を水中に分散させて架橋反応させ得ることが出来る。またシリコンオイルまたは有機オイルの液滴中に、架橋シリコン粒子を含有しているシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンから水を除去する架橋シリコン粒子を分散しているオイル組成物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水中に分散している平均粒径0.1～500 μm のシリコンオイルまたは有機オイルの液滴中に、平均粒径0.05～100 μm の架橋シリコン粒子(但し、架橋シリコン粒子の粒径はシリコンオイルまたは有機オイルの液滴の粒径より小さい。)を含有していることを特徴とするシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョン。

【請求項2】 シリコンオイルまたは有機オイルの25℃における粘度が1～100,000,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることを特徴とする、請求項1に記載のエマルジョン。

【請求項3】 架橋シリコン粒子がヒドロシリル化架橋反応または縮合架橋反応したものであることを特徴とする、請求項1または請求項2に記載のエマルジョン。

【請求項4】 非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルを含有している架橋性シリコン組成物(但し、非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルの含有量は、架橋性シリコン組成物の架橋物がこの非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルを保持し得る量をこえる量である。)を水中に分散させて架橋反応させることを特徴とする、平均粒径0.1～500 μm のシリコンオイルまたは有機オイルの液滴中に、平均粒径0.05～100 μm の架橋シリコン粒子(但し、架橋シリコン粒子の粒径はシリコンオイルまたは有機オイルの液滴の粒径より小さい。)を含有しているシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンの製造方法。

【請求項5】 非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルの25℃における粘度が1～100,000,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることを特徴とする、請求項4に記載のエマルジョンの製造方法。

【請求項6】 架橋性シリコン組成物がヒドロシリル化架橋反応型または縮合架橋反応型のものであることを特徴とする、請求項4または請求項5に記載のエマルジョンの製造方法。

【請求項7】 水中に分散している平均粒径0.1～500 μm のシリコンオイルまたは有機オイルの液滴中に、平均粒径0.05～100 μm の架橋シリコン粒子(但し、架橋シリコン粒子の粒径はシリコンオイルまたは有機オイルの液滴の粒径より小さい。)を含有しているシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンから水を除去することを特徴とする、シリコンオイルまたは有機オイル中に平均粒径0.05～100 μm の架橋シリコン粒子を分散しているオイル組成物の製造方法。

【請求項8】 シリコンオイルまたは有機オイルの25℃における粘度が1～100,000,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることを特徴とする、請求項7に記載のオイル組成物の製造方法。

【請求項9】 架橋シリコン粒子がヒドロシリル化架

橋反応または縮合架橋反応したものであることを特徴とする、請求項7または請求項8に記載のオイル組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョン、その製造方法、およびシリコンオイルまたは有機オイルの組成物の製造方法に関し、詳しくは、水中に分散しているシリコンオイルまたは有機オイルの液滴中に架橋シリコン粒子を含有しているシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョン、その製造方法、およびシリコンオイルまたは有機オイル中に架橋シリコン粒子を均一に分散しているオイル組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】非架橋性のシリコンオイルを含有している架橋性シリコン組成物を水中に分散させて架橋反応することにより、シリコンオイルを含有している架橋シリコン粒子を製造する方法は知られており(特開昭64-81856号公報、および特開平2-243612号公報参照)、また、非架橋性の有機オイルを含有している架橋性シリコン組成物を水中に分散させて架橋反応することにより、有機オイルを含有している架橋シリコン粒子を製造する方法も知られている(特開平2-276864号公報参照)。しかし、これらの製造方法では、水中に分散しているシリコンオイルまたは有機オイルの液滴中に架橋シリコン粒子を含有しているようなシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンを得ることはできなかった。

【0003】一方、水中にシリコンオイル液滴が分散しているシリコンオイルエマルジョンに架橋シリコン粒子を配合することにより、水中にシリコンオイル液滴と架橋シリコン粒子を分散しているエマルジョンを製造する方法は知られており(特開平3-271211号公報、および特開平9-53047号公報参照)、また、水中に有機オイル液滴が分散している有機オイルエマルジョンに架橋シリコン粒子を配合することにより、水中に有機オイル液滴と架橋シリコン粒子を分散しているエマルジョンを製造する方法も知られている。しかし、これらの製造方法では、シリコンオイルまたは有機オイルの液滴と架橋シリコン粒子とが各々独立して水中に分散してしまい、このシリコンオイルまたは有機オイルの液滴中に架橋シリコン粒子を含有するようなシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンを得ることはできなかった。

【0004】さらに、シリコンオイル中に架橋シリコン粒子を分散しているシリコンオイル組成物は知られており(特開昭63-152308号公報、特開平1-165509号公報、特開平1-207354号公報、特開平2-43263号公報、特表平6-5026

46号公報、および特開平7-330537号公報参照)、また、有機オイル中に架橋シリコン粒子を分散している有機オイル組成物も知られている(特開平9-136813公報参照)。そして、このようなオイル組成物を製造する方法としては、シリコンオイルと架橋シリコン粒子を単に混合する方法、あるいは、特開平2-43263号公報により提案されているように、非架橋性のシリコンオイルを含有している架橋性シリコン組成物の架橋物をせん断力下で処理する方法が挙げられるが、これらの製造方法では、シリコンオイルまたは有機オイル中に架橋シリコン粒子を均一に分散できるものではなく、その特性を十分に発揮することはできなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記の課題について鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は、水中に分散しているシリコンオイルまたは有機オイルの液滴中に架橋シリコン粒子を含有しているシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョン、その製造方法、およびシリコンオイルまたは有機オイル中に架橋シリコン粒子を均一に分散しているオイル組成物の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンは、水中に分散している平均粒径0.1~500 μ mのシリコンオイルまたは有機オイルの液滴中に、平均粒径0.05~100 μ mの架橋シリコン粒子(但し、架橋シリコン粒子の粒径はシリコンオイルまたは有機オイルの液滴の粒径より小さい。)を含有していることを特徴とする。また、本発明のシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンの製造方法は、非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルを含有している架橋性シリコン組成物(但し、非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルの含有量は、架橋性シリコン組成物の架橋物がこの非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルを保持し得る量をこえる量である。)を水中に分散させて架橋反応させることを特徴とする。また、本発明のシリコンオイル組成物または有機オイル組成物の製造方法は、水中に分散している平均粒径0.1~500 μ mのシリコンオイルまたは有機オイルの液滴中に、平均粒径0.05~100 μ mの架橋シリコン粒子(但し、架橋シリコン粒子の粒径はシリコンオイルまたは有機オイルの液滴の粒径より小さい。)を含有しているシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンから水を除去することを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】はじめに、本発明のシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンを詳細に説明す

る。本発明のエマルジョンは、水中に分散しているシリコンオイルまたは有機オイルの液滴中に架橋シリコン粒子を含有していることを特徴とする。本発明のエマルジョンにおいて、この架橋シリコン粒子は架橋性シリコン組成物を架橋させものであり、架橋性シリコン組成物を、例えば、ヒドロシリル化架橋反応させたもの、縮合架橋反応させたもの、有機過酸化架橋反応させたもの、高エネルギー線架橋反応させたものが挙げられ、特に、ヒドロシリル化架橋反応させたもの、または縮合架橋反応させたものであることが好ましい。

【0008】また、本発明のエマルジョンにおいて、シリコンオイルの種類は限定されないが、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、分岐鎖状等の分子構造を有するものが好ましく、特に、直鎖状、あるいは環状の分子構造を有するものが好ましい。このシリコンオイルとしては、架橋シリコン粒子を形成する架橋性シリコン組成物に相溶性のあるものが好ましい。また、このシリコンオイルは、架橋シリコン粒子を形成する際の架橋反応に関与しないものが好ましく、この架橋シリコン粒子がヒドロシリル化架橋反応したものである場合には、分子中にアルケニル基やケイ素原子結合水素原子を有しない、例えば、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)シロキサン共重合体、環状ジメチルシロキサン、環状メチルフェニルシロキサンが挙げられ、また、この架橋シリコン粒子が縮合架橋反応したものである場合には、分子中にシラノール基やケイ素原子結合水素原子やケイ素原子結合加水分解性基を有しない、前記と同様のシリコンオイルの他に、例えば、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、環状メチルビニルシロキサンが挙げられる。このようなシリコンオイルの粘度は、25℃において1~100,000,000mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、25℃において2~10,000,000mPa・sの範囲内であることが好ましい。

【0009】また、本発明のエマルジョンにおいて、有機オイルの種類は限定されないが、架橋シリコン粒子を形成する架橋性シリコン組成物に相溶性のあるものが好ましい。この有機オイルは、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、分岐鎖状等の分子構造を有する脂肪族系オイル、あるいは芳香族系オイルであることが好ましく、特に、直鎖状、あるいは環状の分子構造を有す

る有機オイルであることが好ましい。また、この有機オイルは揮発性を有していてもよい。このような有機オイルは、架橋シリコン粒子を形成する際の架橋反応に関与しないものが好ましく、この架橋シリコン粒子がヒドロシリル化架橋反応したものである場合には、分子中にアルケニル基を有しないものであり、例えば、ヘキサン、ヘプタン、パラフィン、イソパラフィン等のアルカン類；トルエン、キシレン等の芳香族類；四塩化炭素、塩化メチレン等の塩素化合物；メチルイソブチルケトン等のケトン類；ウンデシルアルコール等のアルコール類；ジブチルエーテル等のエーテル類；イソプロピルラウレート、イソプロピルバルミテート等のエステル類が挙げられ、特に、揮発性を有するアルカン類であることが好ましい。このような有機オイルの粘度は、25℃において1~100,000,000 mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、25℃において2~10,000,000 mPa・sの範囲内であることが好ましい。

【0010】また、このようなシリコンオイルまたは有機オイルはそれぞれを併用してもよく、また、他の成分を溶解していてもよく、シリコンオイルまたは有機オイルが揮発性を有する場合には、得られるシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンから水および揮発性のシリコンオイルまたは有機オイルを除去することにより、架橋シリコン粒子とシリコンオイルまたは有機オイルに溶解していた他の成分との混合物、あるいは、他の成分を含有している架橋シリコン粒子を調製することができる。このシリコンオイルまたは有機オイル中に溶解することのできる他の成分としては、シリコンオイルまたは有機オイルに可溶であるものであれば特に限定されず、例えば、室温で固体状のシリコンレジン、室温でゴム状のシリコンオイル等の有機ケイ素化合物；カルナウバロウ、キャンデリラロウ、モクロウ、鯨ロウ、ホホバ油、モンタンロウ、ミツロウ、ラノリン等のロウ類；流動パラフィン、イソパラフィン、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸セチル、ミリスチン酸2-オクチルドデシル、バルミチン酸イソプロピル、バルミチン酸2-エチルヘキシル、ステアリン酸ブチル、オレイン酸デシル、オレイン酸2-オクチルドデシル、乳酸ミリスチル、乳酸セチル、酢酸ラノリン、ステアリルアルコール、セトステアリルアルコール、オレイルアルコール、アボガド油、アーモンド油、オリブ油、カカオ油、ホホバ油、ゴマ油、サフラワー油、大豆油、ツバキ油、スクワラン、パーシク油、ヒマシ油、ミンク油、綿実油、ヤシ油、卵黄油、豚脂等の油脂；ポリプロピレングリコールモノオレート、ネオペンチルグリコール-2-エチルヘキサノエート等のグリコールエステル油；イソステアリン酸トリグリセリド、椰子油脂肪酸トリグリセリド等の多価アルコールエステル油；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピ

レンセチルエーテル等のポリオキシアルキレンエーテル油が挙げられる。

【0011】本発明のエマルジョンにおいて、シリコンオイルまたは有機オイルの液滴の平均粒径は0.1~500 μmの範囲内であることが必要であり、好ましくは、0.2~500 μmの範囲内であり、より好ましくは、0.5~500 μmの範囲内であり、特に好ましくは、0.5~200 μmの範囲内である。これは、液滴の平均粒径が上記範囲の下限未満であるエマルジョンを調製することが困難である傾向があり、一方、上記範囲の上限をこえるエマルジョンは安定性が低下する傾向があるからである。

【0012】本発明のエマルジョンにおいて、架橋シリコン粒子の平均粒径は0.05~100 μmの範囲内であることが必要であり、好ましくは、0.1~100 μmの範囲内であり、特に好ましくは、0.1~50 μmの範囲内である。また、シリコンオイルまたは有機オイルの液滴の平均粒径が0.2~500 μmの範囲内である場合には、架橋シリコン粒子の平均粒径は0.1~100 μmの範囲内であることが好ましく、特に、0.1~50 μmの範囲内であることが好ましい。また、シリコンオイルまたは有機オイルの液滴の平均粒径が0.5~500 μmの範囲内である場合には、架橋シリコン粒子の平均粒径は0.1~100 μmの範囲内であることが好ましく、特に、0.1~50 μmの範囲内であることが好ましい。さらに、シリコンオイルまたは有機オイルの液滴の平均粒径が0.5~200 μmの範囲内である場合には、架橋シリコン粒子の平均粒径は0.1~100 μmの範囲内であることが好ましく、特に、0.1~50 μmの範囲内であることが好ましい。これは、平均粒径が上記範囲の下限未満である架橋シリコン粒子を調製することが困難である傾向があり、一方、上記範囲の上限をこえる架橋シリコン粒子は、エマルジョンの安定性を低下させる傾向があるからである。本発明のエマルジョンにおいて、架橋シリコン粒子の粒径はシリコンオイルまたは有機オイルの液滴の粒径より小さいことは無論である。この架橋シリコン粒子の形状は、例えば、球状、紡錘形状、偏平形状、不定形状が挙げられ、好ましくは、球状である。

【0013】このような本発明のエマルジョンは、化粧品原料や医療用原料として用いることができ、また、このエマルジョンから水を除去することによって、シリコンオイルまたは有機オイル中に架橋シリコン粒子を均一に分散した、液状、クリーム状、ペースト状、あるいはグリース状のシリコンオイル組成物または有機オイル組成物を調製することができる。さらに、シリコンオイルまたは有機オイルが揮発性を有する場合には、このシリコンオイルまたは有機オイルに他の成分を溶解させておくことにより、得られるシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンから水および揮発性のシ

リコーンオイルまたは有機オイルを除去して、架橋シリコーン粒子とシリコーンオイルまたは有機オイルに溶解していた他の成分との混合物を調製できたり、また、従来、架橋シリコーン粒子に含有が困難であった、上記のような有機ケイ素化合物や有機化合物を含有した架橋シリコーン粒子を調製することができる。

【0014】次に、本発明のシリコーンオイルまたは有機オイルのエマルジョンの製造方法を詳細に説明する。本発明の製造方法で用いることのできる架橋性シリコーン組成物は、架橋反応により、ゴム状、ゲル状等のエラストマー状の架橋物を形成するような組成物であることが好ましく、例えば、ヒドロシリル化架橋反応型のもの、縮合架橋反応型のもの、有機過酸化物架橋反応型のもの、高エネルギー線架橋反応型のものが挙げられ、好ましくは、ヒドロシリル化架橋反応型のもの、あるいは縮合架橋反応型のものである。

【0015】このヒドロシリル化架橋反応型シリコーン組成物としては、例えば、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、およびヒドロシリル化反応用触媒から少なくともなるものが挙げられる。

【0016】前者のオルガノポリシロキサン中のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基が例示され、好ましくは、ビニル基である。また、このオルガノポリシロキサン中のアルケニル基以外の基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化炭化水素基等の一価炭化水素基が例示される。このオルガノポリシロキサンの分子構造は、例えば、直鎖状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状が挙げられ、エラストマー状の架橋シリコーン粒子を形成するためには、直鎖状、あるいは一部分岐を有する直鎖状であることが好ましい。また、このオルガノポリシロキサンの粘度は、架橋性シリコーン組成物を水中に分散させることができれば限定されないが、好ましくは、25℃において20~100,000mPa・sの範囲内であり、特に好ましくは、25℃において20~10,000mPa・sの範囲内である。

【0017】また、後者のオルガノポリシロキサン中の水素原子以外の基としては、前記と同様の一価炭化水素基が例示される。このオルガノポリシロキサンの分子構造は、例えば、直鎖状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状が挙げられる。また、このオルガノポリシロキサンの粘度は、架橋性シリコーン組成物を水中に分散させることができれば限定されず、好ましくは、25℃にお

いて1~10,000mPa・sの範囲内である。上記の架橋性シリコーン組成物において、後者のオルガノポリシロキサン配合量は上記の組成物を硬化させるに十分な量であればよく、好ましくは、前者のオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.3~200重量部の範囲内である。

【0018】また、上記の架橋性シリコーン組成物において、ヒドロシリル化反応用触媒は、上記の組成物の架橋反応を促進するための触媒であり、好ましくは、白金系触媒である。この白金系触媒としては、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金黒、白金担持のシリカが例示される。本発明の製造方法においては、上記のヒドロシリル化反応用触媒を予め配合した架橋性シリコーン組成物を水中に分散させてもよく、また、この触媒を除いた架橋性シリコーン組成物を水中に分散させた後、この触媒を水中に添加することにより、水中でヒドロシリル化反応用触媒を配合した架橋性シリコーン組成物を調製することもできる。この際、ヒドロシリル化反応用触媒を平均粒径1μm以下に分散した水分散液を用いることが好ましい。上記の架橋性シリコーン組成物において、ヒドロシリル化反応用触媒の配合量は、上記の架橋性シリコーン組成物の架橋反応を促進するに十分な量であればよく、例えば、このヒドロシリル化反応用触媒として白金系触媒を用いる場合には、前者のオルガノポリシロキサン100重量部に対して本触媒中の白金金属が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ 重量部の範囲内であることが好ましい。

【0019】また、縮合架橋反応型シリコーン組成物としては、例えば、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合する水酸基またはアルコキシ基、オキシム基、アセトキシ基、アミノキシ基等の加水分解性基を有するオルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも3個のケイ素原子に結合するアルコキシ基、オキシム基、アセトキシ基、アミノキシ基等の加水分解性基を有するシラン系架橋剤、および有機錫化合物、有機チタン化合物等の縮合反応用触媒から少なくともなるものが挙げられる。

【0020】このオルガノポリシロキサン中のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基が例示される。また、このオルガノポリシロキサン中のオキシム基としては、ジメチルケトキシム基、メチルエチルケトキシム基が例示される。このオルガノポリシロキサン中のその他の基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,

3, 3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化炭化水素基等の一価炭化水素基が例示される。このオルガノポリシロキサン分子構造は、例えば、直鎖状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状が挙げられ、エラストマー状の架橋シリコン粒子を形成するためには、直鎖状、あるいは一部分岐を有する直鎖状であることが好ましい。また、このオルガノポリシロキサンの粘度は、架橋性シリコン組成物を水中に分散させることができれば限定されないが、好ましくは、25℃において20~100,000mPa・sの範囲内であり、特に好ましくは、25℃において20~10,000mPa・sの範囲内である。

【0021】また、シラン系架橋剤中のアルコキシ基およびオキシム基としては、前記と同様の基が例示される。このようなシラン系架橋剤としては、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリオキシムシラン、ビニルトリオキシムシランが例示される。上記の架橋性シリコン組成物において、このシラン系架橋剤の配合量は上記の組成物を硬化させるに十分な量であればよく、好ましくは、上記のオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.3~200重量部の範囲内である。

【0022】また、有機錫化合物、有機チタン化合物等の縮合反応用触媒は、上記の架橋性シリコン組成物の架橋反応を促進するための触媒であり、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、オクテン酸錫、ジブチル錫ジオクテート、ラウリン酸錫、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、ジブトキシビス(エチルアセトアセテート)が挙げられる。上記の架橋性シリコン組成物において、この縮合反応用触媒の配合量は上記の組成物を架橋反応させるに十分な量であればよく、好ましくは、上記のオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.01~5重量部の範囲内であり、特に好ましくは、0.05~2重量部の範囲内である。

【0023】また、上記の架橋性シリコン組成物には、その流動性を調節したり、得られる架橋シリコン粒子の機械強度を向上させるための任意の成分として充填剤を配合してもよい。この充填剤としては、沈澱シリカ、フェュードシリカ、焼成シリカ、フェュード酸化チタン等の補強充填剤；粉碎石英、ケイ藻土、アルミノケイ酸、酸化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウム等の非補強充填剤、これらの表面をヘキサメチルシラザン、トリメチルクロロシラン、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルハイドロジェンシロキサン等の有機ケイ素化合物により処理してなる充填剤が例示される。

【0024】この架橋性シリコン組成物中に含有される非架橋性のシリコンオイルは、この組成物の架橋反応に関与しないものであり、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、分岐鎖状等の分子構造を有するものが好ましく、特に、直鎖状、あるいは環状の分子構造を有

するものが好ましい。また、このシリコンオイルとしては、この架橋性シリコン組成物に相溶性のあるものが好ましい。この非架橋性のシリコンオイルとしては、この組成物がヒドロシリル化架橋反応型のものである場合には、分子中にアルケニル基やケイ素原子結合水素原子を有しない、例えば、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチル(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)シロキサン共重合体、環状ジメチルシロキサン、環状メチルフェニルシロキサンが挙げられ、また、この組成物が縮合架橋反応型のものである場合には、分子中にシラノール基やケイ素原子結合水素原子やケイ素原子結合加水分解性基を有しない、前記と同様のシリコンオイルの他に、例えば、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、環状メチルビニルシロキサンが挙げられる。このような非架橋性シリコンオイルの粘度は、25℃において1~100,000,000mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、25℃において2~10,000,000mPa・sの範囲内であることが好ましい。

【0025】また、この架橋性シリコン組成物中に含有される非架橋性の有機オイルは、この組成物の架橋反応に関与しないものであり、この架橋シリコン粒子がヒドロシリル化架橋反応したものである場合には、分子中にアルケニル基を有しないものである。また、この有機オイルは、この架橋性シリコン組成物に相溶性のあるものが好ましい。このような非架橋性の有機オイルとしては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、パラフィン、イソパラフィン等のアルカン類；トルエン、キシレン等の芳香族類；四塩化炭素、塩化メチレン等の塩素化物類；メチルイソブチルケトン等のケトン類；ウンデシルアルコール等のアルコール類；ジブチルエーテル等のエーテル類；イソプロピルラウレート、イソプロピルパルミテート等のエステル類が挙げられ、特に、揮発性を有するアルカン類であることが好ましい。このような非架橋性の有機オイルの粘度は、25℃において1~100,000,000mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、25℃において2~10,000,000mPa・sの範囲内であることが好ましい。

【0026】上記の架橋性シリコン組成物中の非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルの含有量は、この架橋性シリコン組成物の架橋物が、その架橋物中に非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルを保持す

ることができる量、すなわち、その架橋物が含有できる非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルの量をこえる量であることが必要である。この保持し得る量は、架橋性シリコン組成物と非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルとの組み合わせにより異なるが、一般には、架橋性シリコン組成物100重量部に対して、非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルを200～5,000重量部の範囲内であることが好ましく、特に、250～2,000重量部の範囲内であることが好ましい。また、この架橋性シリコン組成物中の非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルには、予め他の成分を溶解していてもよい。この他の成分としては、上記で例示したものが挙げられる。架橋性シリコン組成物中の配合可能な他の成分の含有量は、架橋性シリコン組成物と非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルとの組み合わせにより異なるが、一般には、架橋性シリコン組成物100重量部に対して、他の成分を0.001～200重量部の範囲内であることが好ましく、特に、0.1～50重量部の範囲内であることが好ましい。

【0027】本発明の製造方法では、このような非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルを含有している架橋性シリコン組成物を水中に分散させた後、これを架橋反応させることを特徴とする。この架橋性シリコン組成物を水中に分散させる方法としては、ホモミキサー、バドルミキサー、ヘンシェルミキサー、ホモディスパー、コロイドミル、プロベラ攪拌機、ホモジナイザー、インライン式連続乳化機、超音波乳化機、真空式練合機等の装置によりこの組成物を水中に分散させる方法が例示される。

【0028】本発明の製造方法において、水の使用量は限定されないが、エマルジョン全体の5～99重量%の範囲内であることが好ましく、特に、10～80重量%の範囲内であることが好ましい。

【0029】架橋性シリコン組成物を水中に安定性よく分散させるためには、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、あるいはアニオン系界面活性剤を用いることが好ましく、特に、ノニオン系界面活性剤を用いることが好ましい。この界面活性剤の使用量は、非架橋性のシリコンオイルまたは有機オイルを含有している架橋性シリコン組成物100重量部に対して0.1～20重量部の範囲内であることが好ましく、特に、0.5～10重量部の範囲内であることが好ましい。

【0030】このようにして調製された架橋性シリコン組成物のエマルジョンを加熱、あるいは室温で放置したり、高エネルギー線を照射したりすることによって、水中に分散している架橋性シリコン組成物を架橋反応させることができる。

【0031】本発明の製造方法においては、水中に分散したシリコンオイルまたは有機オイルの液滴の平均粒

径は0.1～500 μ mの範囲内であることが必要であり、好ましくは、0.2～500 μ mの範囲内であり、より好ましくは、0.5～500 μ mの範囲内であり、特に好ましくは、0.5～200 μ mの範囲内である。これは、これは、液滴の平均粒径が上記範囲の下限未満であるエマルジョンを調製することが困難である傾向があり、一方、上記範囲の上限をこえるエマルジョンは安定性が低下する傾向があるからである。

【0032】また、このシリコンオイルまたは有機オイルの液滴中に含有している架橋シリコン粒子の平均粒径は0.05～100 μ mの範囲内であることが必要であり、好ましくは、0.1～100 μ mの範囲内であり、特に好ましくは、0.1～50 μ mの範囲内である。また、シリコンオイルまたは有機オイルの液滴の平均粒径が0.2～500 μ mの範囲内である場合には、架橋シリコン粒子の平均粒径は0.1～100 μ mの範囲内であることが好ましく、特に、0.1～50 μ mの範囲内であることが好ましい。また、シリコンオイルまたは有機オイルの液滴の平均粒径が0.5～500 μ mの範囲内である場合には、架橋シリコン粒子の平均粒径は0.1～100 μ mの範囲内であることが好ましく、特に、0.1～50 μ mの範囲内であることが好ましい。さらに、シリコンオイルまたは有機オイルの液滴の平均粒径が0.5～200 μ mの範囲内である場合には、架橋シリコン粒子の平均粒径は0.1～100 μ mの範囲内であることが好ましく、特に、0.1～50 μ mの範囲内であることが好ましい。これは、平均粒径が上記範囲の下限未満である架橋シリコン粒子を調製することが困難である傾向があり、一方、上記範囲の上限をこえる架橋シリコン粒子は、エマルジョンの安定性を低下させる傾向があるからである。本発明の製造方法において、架橋シリコン粒子の粒径はシリコンオイルまたは有機オイルの液滴の粒径より小さいことは無論である。この架橋シリコン粒子の形状は、例えば、球状、紡錘形状、扁平形状、不定形状が挙げられ、好ましくは、球状である。

【0033】続いて、本発明のシリコンオイル組成物または有機オイル組成物の製造方法を詳細に説明する。本発明の製造方法は、水中に分散しているシリコンオイルまたは有機オイルの液滴中に架橋シリコン粒子を含有しているシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンから水を除去することを特徴とする。本発明の製造方法で用いるシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンにおいて、この架橋シリコン粒子は架橋性シリコン組成物を架橋させたものであり、架橋性シリコン組成物を、例えば、ヒドロシリル化架橋反応させたもの、縮合架橋反応させたもの、有機過酸化架橋反応させたもの、高エネルギー線架橋反応させたものが挙げられ、特に、ヒドロシリル化架橋反応させたもの、あるいは縮合架橋反応させたものであることが好まし

い。

【0034】また、本発明の製造方法で用いるシリコンオイルのエマルジョンにおいて、このシリコンオイルの種類は限定されないが、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、分岐鎖状等の分子構造を有するものが好ましく、特に、直鎖状、あるいは環状の分子構造を有するものが好ましい。このシリコンオイルとしては、架橋シリコン粒子を形成する架橋性シリコン組成物に相溶性のあるものが好ましい。また、このシリコンオイルは、架橋シリコン粒子を形成する際の架橋反応に関与しないものが好ましく、この架橋シリコン粒子がヒドロシリル化架橋反応したものである場合には、分子中にアルケニル基やケイ素原子結合水素原子を有しないものであり、例えば、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチル

(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)シロキサン共重合体、環状ジメチルシロキサン、環状メチルフェニルシロキサンが挙げられ、また、この架橋シリコン粒子が縮合架橋反応したものである場合には、分子中にシラノール基やケイ素原子結合水素原子やケイ素原子結合加水分解性基を有しない、前記と同様のシリコンオイルの他に、例えば、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、環状メチルビニルシロキサンが挙げられる。このようなシリコンオイルの粘度は、25℃において1~100,000,000 mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、25℃において2~10,000,000 mPa・sの範囲内であることが好ましい。

【0035】また、本発明の製造方法で用いる有機オイルのエマルジョンにおいて、この有機オイルの種類は限定されないが、架橋シリコン粒子を形成する架橋性シリコン組成物に相溶性のあるものが好ましい。この有機オイルは、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、分岐鎖状等の分子構造を有する脂肪族系オイル、あるいは芳香族系オイルであることが好ましく、特に、直鎖状、あるいは環状の分子構造を有する有機オイルであることが好ましい。また、この有機オイルは揮発性を有していてもよい。このような有機オイルは、架橋シリコン粒子を形成する際の架橋反応に関与しないものが好ましく、この架橋シリコン粒子がヒドロシリル化架橋反応したものである場合には、分子中にアルケニル基を有しないものであり、例えば、ヘキサン、ヘプタン、パラフィン、イソパラフィン等のアルカン類；トルエン、キ

シレン等の芳香族類；四塩化炭素、塩化メチレン等の塩素化合物；メチルイソブチルケトン等のケトン類；ウンデシルアルコール等のアルコール類；ジブチルエーテル等のエーテル類；イソプロピルラウレート、イソプロピルパルミテート等のエステル類が挙げられ、特に、揮発性を有するアルカンであることが好ましい。このような有機オイルの粘度は、25℃において1~100,000,000 mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、25℃において2~10,000,000 mPa・sの範囲内であることが好ましい。

【0036】本発明の製造方法で用いるシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンにおいて、シリコンオイルまたは有機オイルの液滴の平均粒径は0.1~500 μmの範囲内であることが必要であり、好ましくは、0.2~500 μmの範囲内であり、より好ましくは、0.5~500 μmの範囲内であり、特に好ましくは、0.5~200 μmの範囲内である。これは、液滴の平均粒径が上記範囲の下限未満であるエマルジョンを調製することが困難である傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限をこえるエマルジョンは安定性が低下する傾向があるからである。

【0037】本発明の製造方法で用いるシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンにおいて、架橋シリコン粒子の平均粒径は0.05~100 μmの範囲内であることが必要であり、好ましくは、0.1~100 μmの範囲内であり、特に好ましくは、0.1~50 μmの範囲内である。また、シリコンオイルまたは有機オイルの液滴の平均粒径が0.2~500 μmの範囲内である場合には、架橋シリコン粒子の平均粒径は0.1~100 μmの範囲内であることが好ましく、特に、0.1~50 μmの範囲内であることが好ましい。また、シリコンオイルまたは有機オイルの液滴の平均粒径が0.5~500 μmの範囲内である場合には、架橋シリコン粒子の平均粒径は0.1~100 μmの範囲内であることが好ましく、特に、0.1~50 μmの範囲内であることが好ましい。さらに、シリコンオイルまたは有機オイルの液滴の平均粒径が0.5~200 μmの範囲内である場合には、架橋シリコン粒子の平均粒径は0.1~100 μmの範囲内であることが好ましく、特に、0.1~50 μmの範囲内であることが好ましい。これは、平均粒径が上記範囲の下限未満である架橋シリコン粒子を調製することが困難である傾向があり、一方、上記範囲の上限をこえる架橋シリコン粒子は、エマルジョンの安定性を低下させる傾向があるからである。本発明のエマルジョンにおいて、架橋シリコン粒子の粒径はシリコンオイルまたは有機オイルの液滴の粒径より小さいことは無論である。この架橋シリコン粒子の形状は、例えば、球状、紡錘形状、偏平形状、不定形状が挙げられ、好ましくは、球状である。

【0038】本発明の製造方法で用いるシリコンオイル

ルまたは有機オイルのエマルジョンを調製する方法は限定されないが、上記のシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンの製造方法によることが好ましい。本発明の製造方法では、このようなシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョンを、風乾、熱風乾燥、真空乾燥、加熱乾燥等の手段により水を除去することを特徴とする。このようにして得られたシリコンオイル組成物または有機オイル組成物は、シリコンオイルまたは有機オイル中に架橋シリコン粒子を均一に分散しており、その形状は、例えば、液状、クリーム状、ペースト状、あるいはグリース状である。このようなシリコンオイル組成物または有機オイル組成物は、潤滑剤、樹脂用添加剤、化粧料、医薬用等に使用することができる。【0039】

【実施例】本発明のシリコンオイルまたは有機オイルのエマルジョン、その製造方法、およびシリコンオイル組成物または有機オイル組成物の製造方法を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中の粘度は25℃において測定した値である。

【0040】シリコンオイルエマルジョンの平均粒径や安定性、架橋シリコン粒子の平均粒径、およびこのシリコンオイル組成物の特性は次のようにして求めた。

[シリコンオイルエマルジョンの平均粒径]シリコンオイルエマルジョンをレーザー回折式粒度分布測定器(堀場製作所のLA-500)により測定し、得られたメジアン径(累積分布の50%に相当する粒径)を平均粒径とした。

[シリコンオイルエマルジョンの安定性]シリコンオイルエマルジョン180mLを225mLのガラスビン(深さ105mm、口径50mm)に密閉して、室温で1週間放置した。放置後、シリコンオイルエマルジョンから分離した水層の厚さを測定した。

[架橋シリコン粒子の分散性]シリコンオイルエマルジョンをガラス板状で風乾し、実体顕微鏡下で架橋シリコン粒子の形状、凝集状態、および分布について観察した。すべての架橋シリコン粒子が1次粒子として分散していれば○とし、数100μmの凝集粒子や500μm以上の1次粒子があれば×とし、これらの間を△とした。

[架橋シリコン粒子の平均粒径]シリコンオイルエマルジョンをガラス板状で風乾し、実体顕微鏡下で架橋シリコン粒子を集めて試料を作成し、これを電子顕微鏡下で観察して、10個の粒子径から平均粒径を求めた。

[シリコンオイル組成物の粘弾性]シリコンオイル組成物の貯蔵弾性率 G' ($\times 10^4$ dyne/cm²)、損失弾性率 G'' ($\times 10^4$ dyne/cm²)、さらに損失正接 $\tan \delta$ をARES粘弾性測定装置(Reometric Scientific社製)により測定した。なお、測定の条件は、室温、25mmパラレルプレート、ギャップ:0.5~0.6

mm、歪み:10%、振動数:0.1~50 rad/sである。

【0041】【実施例1】粘度400mPa・sの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン18.8重量部、粘度30mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.5重量%)1.2重量部、粘度100mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン80重量部を混合して架橋性シリコン組成物を調製した。次いで、この架橋性シリコン組成物に3重量%-ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(HLB=13.1)水溶液53重量部を加えてコロイドミルにより乳化した後、さらに純水50重量部を加えて架橋性シリコン組成物の水系エマルジョンを調製した。

【0042】別に調製しておいた、白金の1,1-ジビニル-1,1,3,3-テトラメトキシジシロキサン錯体を主成分とする白金系触媒の水系エマルジョン(白金系触媒の平均粒径=0.05μm、白金金属濃度=0.05重量%)を、上記の架橋性シリコン組成物の水系エマルジョンに、このエマルジョン中の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンに対して、白金金属が重量単位で20ppmとなる量、均一に混合して、架橋性シリコン組成物の水系エマルジョンとした。

【0043】このエマルジョンを室温で1日間放置することにより、架橋性シリコン組成物のヒドロシリル化架橋反応を行い、水中に分散しているシリコンオイル液滴中に架橋シリコン粒子を含有しているシリコンオイルエマルジョンを調製した。

【0044】次に、このエマルジョンを直径5cmのアルミ皿に移して、ドラフト内で3日間風乾することにより水を除去して、シリコンオイルと架橋シリコン粒子からなるシリコンオイル組成物を調製した。このシリコンオイル組成物はクリーム状であった。このシリコンオイル組成物を実体顕微鏡で観察したところ、シリコンオイル中に架橋シリコン粒子が均一に分散しており、この架橋シリコン粒子の形状が球状であることがわかった。

【0045】【実施例2】実施例1で用いた、粘度100mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン80重量部の代わりに、粘度6mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン80重量部を用いた以外は実施例1と同様にして、架橋性シリコン組成物の水系エマルジョンを調製した。このエマルジョンを実施例1と同様にしてヒドロシリル化架橋反応を行い、水中に分散しているシリコンオイル液滴中に架橋シリコン粒子を含有しているシリコンオイルエマルジョンを調製した。

【0046】次に、このエマルジョンを実施例1と同様

にして水を除去して、シリコンオイルと架橋シリコン粒子からなるシリコンオイル組成物を調製した。このシリコンオイル組成物はクリーム状であった。このシリコンオイル組成物を実体顕微鏡で観察したところ、シリコンオイル中に架橋シリコン粒子が均一に分散しており、この架橋シリコン粒子の形状が球状であることがわかった。

【0047】[実施例3] 5℃に冷却した、粘度1,000 mPa・sの分子鎖両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン(水酸基の含有量=1.3重量%)100重量部、粘度10 mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=1.5重量%)4.83重量部、粘度1,000 mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン500重量部、およびジブチル錫ジオクテート0.75重量部を均一に混合した後、これにターゲットTMN-6(ユニオンカーバイド社製、トリメチルノナールのエチレンオキサイド付加物)5重量%とイオン交換水1,700重量部の混合物を加えてコロイドミルにより乳化し、さらに純水35重量部を加えて、架橋性シリコン組成物の水系エマルジョンを調製した。

【0048】このエマルジョンの一部をスプレードライヤー(入り口温度:300℃、出口温度:100℃)で噴霧したところ、乾燥機内壁にグリース状物が付着したため、架橋シリコン粒子を得ることができなかった。

【0049】この架橋性シリコン組成物の水系エマルジョンを室温で1週間静置することにより、架橋性シリコン組成物の縮合架橋反応を行い、水中に分散しているシリコンオイル液滴中に架橋シリコン粒子を含有しているシリコンオイルエマルジョンを調製した。

【0050】次に、このエマルジョンを実施例1と同様にして水を除去して、シリコンオイルと架橋シリコン粒子からなるシリコンオイル組成物を調製した。このシリコンオイル組成物を実体顕微鏡で観察したところ、シリコンオイル中に架橋シリコン粒子が均一に分散しており、この架橋シリコン粒子の形状が球状であることがわかった。

【0051】[比較例1] 粘度1,000 mPa・sの分子鎖両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン(水酸基の含有量=1.3重量%)100重量部、粘度10 mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=1.5重量%)10重量部、粘度1,000 mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン50重量部を均一に混合して、混合物Aを調製した。

【0052】また、粘度1,000 mPa・sの分子鎖両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン(水酸基の含有量=

1.3重量%)100重量部、粘度1,000 mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン50重量部、およびジブチル錫ジオクテート1.5重量部を均一に混合して、混合物Bを調製した。

【0053】この混合物Aと混合物Bを重量比1:1で均一に混合した後、これにターゲットTMN-6(ユニオンカーバイド社製、トリメチルノナールのエチレンオキサイド付加物)5重量%とイオン交換水1,700重量部の混合物を加えてコロイドミルにより乳化した。この乳化物をスプレードライヤー(入り口温度:300℃、出口温度:100℃)で噴霧して、水を除去したところ、収率98%で架橋シリコン粒子を得ることができた。この架橋シリコン粒子はゴム状であり、その形状は球状であった。また、この架橋シリコン粒子からのシリコンオイルのブリードは観察されなかった。

【0054】[比較例2] プラネタリーミキサーに、粘度5 mPa・sの分子鎖両末端ビニルメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン44.5重量部、粘度20 mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量=1.5重量%)100重量部、粘度6 mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン75.8重量部を混合した後、これに塩化白金酸の2重量%-イソパノール溶液を0.5重量部添加して架橋性シリコン組成物を調製した。この架橋性シリコン組成物を70~80℃に加熱しながら、2時間攪拌することにより、架橋性シリコン組成物のヒドロシリル化架橋反応を行い、やわらかなシリコンオイル組成物を調製した。このシリコンオイル組成物を3ロールによりせん断力下で混練したところ、ペースト状のシリコンオイル組成物を調製した。このシリコンオイル組成物を実体顕微鏡で観察したところ、シリコンオイル中に不定形状の架橋シリコン粒子が分散していたが、その分散は不均一であり、この架橋シリコン粒子の粒径は約100~500 μmと大きいことがわかった。

【0055】[比較例3] 粘度400 mPa・sの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン94重量部、粘度30 mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.5重量%)6重量部を混合して架橋性シリコン組成物を調製し、これに3重量%-ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル(HLB=13.1)水溶液53重量部を加えてコロイドミルにより乳化し、さらに、純水50重量部を加えて、架橋性シリコン組成物の水系エマルジョンを調製した。

【0056】別に調製しておいた、白金の1,1-ジビニル-1,1,3,3-テトラメトキシジシロキサン錯体を主成分とする白金系触媒の水系エマルジョン(白金系触媒の平均粒径:0.05 μm、白金金属濃度:0.0

10

20

30

40

50

5重量%)を、上記の架橋性シリコン組成物の水系エマルジョンに、このエマルジョン中の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンに対して本触媒中の白金金属が重量単位で20ppmとなる量、を均一に混合して架橋性シリコン組成物の水系エマルジョンを調製した。

【0057】このエマルジョンを室温で1日間放置することにより、架橋性シリコン組成物のヒドロシリル化架橋反応を行い、水中に架橋シリコン粒子を分散している架橋シリコン粒子の水系サスペンションを調製した。このサスペンションに、架橋シリコン粒子の4倍量となる、粘度100mPa・sの分子鎖両末端トリメチル

* シロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンのエマルジョン(濃度50重量%)を配合して、これらを均一に混合した。この混合物を直径5cmのアルミ皿に移して、ドラフト内で3日間風乾することにより水分を除去して、シリコンオイルと架橋シリコン粒子からなるシリコンオイル組成物を調製した。このシリコンオイル組成物はクリーム状であったが、液面にシリコンオイルが浮いており、これを実体顕微鏡で観察したところ、架橋シリコン粒子はシリコンオイル中に不均一に分散していることがわかった。

【0058】

【表1】

区分	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
シリコンオイルエマルジョン					
平均粒径(μm)	8	7	5	5	—
安定性(mm)	0	0	5	4.9	—
架橋シリコン粒子					
分散性	○	○	△	×	—
平均粒径(μm)	3	3	2	5	1.7
シリコンオイル組成物の粘弾性					
G' (1rad/s)	9.7	1.5	0.15	—	5.0
G' (10rad/s)	1.3	3.7	0.43	—	7.5
G'' (1rad/s)	6.3	1.6	0.40	—	4.7
G'' (10rad/s)	1.1	2.1	2.2	—	4.0
tan δ (1rad/s)	0.21	1.1	2.6	—	0.82
tan δ (10rad/s)	0.29	0.55	5.2	—	0.58

【0059】また、有機オイルエマルジョンの平均粒径や安定性、架橋シリコン粒子の平均粒径、および有機オイル組成物の特性は次のようにして求めた。

[有機オイルエマルジョンの平均粒径]有機オイルエマルジョンをレーザー回折式粒度分布測定器(堀場製作所のLA-500)により測定し、得られたメジアン径(累積分布の50%に相当する粒径)を平均粒径とした。

[有機オイルエマルジョンの安定性]有機オイルエマルジョン180mLを225mLのガラスビン(深さ105mm、口径50mm)に密閉して、室温で1週間放置した。放置後、有機オイルエマルジョンから分離した水層の厚さを測定した。

[架橋シリコン粒子の分散性]有機オイルエマルジョンをガラス板上に滴下し、アセトンによりエマルジョンを破壊した後に風乾し、実体顕微鏡下で架橋シリコン粒子の形状、凝集状態、および分布について観察した。すべての架橋シリコン粒子が1次粒子として分散していれば○とし、数100μmの凝集粒子や500μm以上

の1次粒子があれば×とし、これらの間を△とした。

[架橋シリコン粒子の平均粒径]有機オイルエマルジョンをガラス板上に滴下し、アセトンによりエマルジョンを破壊した後に風乾し、実体顕微鏡下で架橋シリコン粒子を集めて試料を作成し、これを電子顕微鏡下で観察して、10個の粒子径から平均粒径を求めた。

[有機オイル組成物の粘弾性]有機オイルエマルジョンをアルミ皿に約10gとり、1週間、室温で風乾し、水分を除去した有機オイル組成物の貯蔵弾性率G'($\times 10^4$ dyne/cm²)、損失弾性率G''($\times 10^4$ dyne/cm²)、さらに損失正接tanδと複素粘度(η*)をARES粘弾性測定装置(Reometric Scientific社製)により測定した。なお、測定の場合は、室温、25mm平行プレート、ギャップ:0.5~0.6mm、歪み:10%、振動数:0.1~50rad/sである。

【0060】[実施例4]粘度400mPa・sの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体(ケイ素原子結合ヒ

ニル基の含有量=1.18重量%)9.01重量部、粘度50mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.44重量%)0.99重量部、イソパラフィン(日本石油化学社製のアイソゾール400K、 $C_{16}H_{34}$)85重量部、粘度1,000mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン5重量部を混合して架橋性シリコーン組成物を調製した。次いで、この架橋性シリコーン組成物に3重量%-ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(HLB=13.1)水溶液30重量部を加えてコロイドミルにより乳化した後、さらに純水25重量部を加えて架橋性シリコーン組成物を含む有機オイルの水系エマルジョンを調製した。

【0061】別に調製しておいた、白金の1,1-ジビニル-1,1,3,3-テトラメトキシジシロキサン錯体を主成分とする白金系触媒の水系エマルジョン(白金系触媒の平均粒径=0.05 μ m、白金金属濃度=0.05重量%)を、上記の架橋性シリコーン組成物を含む有機オイルの水系エマルジョンに、このエマルジョン中の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンに対して、白金金属が重量単位で20ppmとなる量(約1重量部)を均一に混合して、架橋性シリコーン組成物を含む有機オイルの水系エマルジョンとした。

【0062】このエマルジョンを室温で1日間放置することにより、架橋性シリコーン組成物のヒドロシリル化架橋反応を行い、水中に分散している有機オイル液滴中に架橋シリコーン粒子を含有している有機オイルエマルジョンを調製した。

【0063】次に、このエマルジョンを直径5cmのアルミ皿に移して、ドラフト内で3日間風乾することにより水を除去したところペースト状の有機オイル組成物が得られた。この有機オイル組成物を実体顕微鏡で確認したところ、イソパラフィンと高粘度のシリコーンオイル中に架橋シリコーン粒子が均一に分散しており、架橋シリコーン粒子の形状がすべて球状であることが確認できた。

【0064】[実施例5]粘度400mPa・sの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体(ケイ素原子結合ビニル基の含有量=1.18重量%)22.0重量部、粘度75mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.05重量%)8.0重量部、イソパラフィン(日本石油化学社製のアイソゾール400K、 $C_{16}H_{34}$)80重量部を混合して架橋性シリコーン組成物を調製した。次いで、この架橋性シリコーン組成物に3重量%-ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(HLB=13.1)水溶液30

重量部を加えてコロイドミルにより乳化した後、さらに純水25重量部を加えて架橋性シリコーン組成物を含む有機オイルの水系エマルジョンを調製した。

【0065】このエマルジョンを実施例4と同様にしてヒドロシリル化架橋反応を行い、水中に分散している有機オイル液滴中に架橋シリコーン粒子を含有している有機オイルエマルジョンを調製した。

【0066】次に、このエマルジョンを実施例4と同様にして水を除去してペースト状の有機オイル組成物を調製した。この有機オイル組成物を実体顕微鏡で観察したところ、イソパラフィン中に架橋シリコーン粒子が均一に分散しており、この架橋シリコーン粒子の形状が球状であることがわかった。

【0067】[実施例6]粘度400mPa・sの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体(ケイ素原子結合ビニル基の含有量=1.18重量%)15.30重量部、粘度75mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.05重量%)4.70重量部、イソパラフィン(日本石油化学社製のアイソゾール400K、 $C_{16}H_{34}$)75重量部、オクタメチルシクロテトラシロキサン5重量部を混合して架橋性シリコーン組成物を調製した。次いで、この架橋性シリコーン組成物に3重量%-ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(HLB=13.1)水溶液30重量部を加えてコロイドミルにより乳化した後、さらに純水20重量部を加えて架橋性シリコーン組成物の水系エマルジョンを調製した。

【0068】別に調製しておいた、白金の1,1-ジビニル-1,1,3,3-テトラメトキシジシロキサン錯体を主成分とする白金系触媒の水系エマルジョン(白金系触媒の平均粒径=0.05 μ m、白金金属濃度=0.05重量%)を、上記の架橋性シリコーン組成物を含む有機オイルの水系エマルジョンに、このエマルジョン中の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンに対して、白金金属が重量単位で20ppmとなる量、均一に混合して、架橋性シリコーン組成物を含む有機オイルの水系エマルジョンを調製した。

【0069】このエマルジョンを室温で1日間放置することにより、架橋性シリコーン組成物のヒドロシリル化架橋反応を行い、水中に分散している有機オイル液滴中に架橋シリコーン粒子を含有している有機オイルエマルジョンを調製した。

【0070】次に、このエマルジョンを直径5cmのアルミ皿に移して、ドラフト内で3日間風乾することにより水とオクタメチルシクロテトラシロキサン(一部)を除去したところペースト状の有機オイル組成物が得られた。この有機オイル組成物を実体顕微鏡で観察したところ、イソパラフィンとオクタメチルシクロテトラシロキサン中

に架橋シリコーン粒子が均一に分散しており、架橋シリコーン粒子の形状が球状であることが確認できた。
 【0071】【比較例4】架橋シリコーン粒子(東レ・ダウコーニング・シリコーン社製のトレフィルE-506、平均粒径=4 μ m)15重量部とイソパラフィン(日本石油化学社製のアイソソール400K、C₁₆H₃₄)85重量部を攪拌・混合したところ、チクソ性を有するペースト状混合物が得られた。この混合物に3重量%-ポリオ*

*キシエチレンニルフェニルエーテル(HLB=13.1)水溶液53重量部を加えた後、さらに純水50重量部を加えて架橋性シリコーン組成物を含む有機オイルの水系エマルジョンを調製した。このエマルジョンはイソパラフィンで膨潤した架橋シリコーン粒子が表面で凝集しており、不均一なものであった。
 【0072】
 【表2】

項目 \ 区分	実施例4	実施例5	実施例6	比較例4
有機オイルエマルジョン				
平均粒径(μ m)	5	4	5	測定不能
安定性(mm)	○	○	○	×
架橋シリコーン粒子				
分散性	○	○	○	×
平均粒径(μ m)	3	4	3	100~500*
有機オイル組成物の粘弾性				
G' (1rad/s)	1.5	9.7	1.5	—
G' (10rad/s)	2.1	1.3	3.7	—
G'' (1rad/s)	6.8	2.3	1.6	—
G'' (10rad/s)	5.3	3.7	2.1	—
tan δ (1rad/s)	0.46	0.24	1.1	—
tan δ (10rad/s)	1.25	0.29	0.55	—
η^* (1rad/s)	1.6	1.0	2.2	—
η^* (10rad/s)	2.2	1.3	4.3	—

なお、比較例4では架橋シリコーン粒子が凝集粒子となっていた(一次粒径は4 μ m)。

【0073】

【発明の効果】本発明のシリコーンオイルまたは有機オイルのエマルジョンは、水中に分散しているシリコーンオイルまたは有機オイルの液滴中に架橋シリコーン粒子を含有しているという特徴がある。また、本発明のエマ※

※ルジョンの製造方法は、このようなシリコーンオイルまたは有機オイルのエマルジョンを製造できるという特徴がある。さらに、本発明のオイル組成物の製造方法は、シリコーンオイルまたは有機オイル中に架橋シリコーン粒子を均一に分散しているオイル組成物を製造できるという特徴がある。

フロントページの続き

(72)発明者 橋 隆司

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社研究開発本部内

Fターム(参考) 4F070 AA60 AC06 AC92 AE08 AE28

CB05 CB15

4J002 AE04W CP03W CP05X CP06X

CP08W CP08X CP09X CP13X

CP14W CP14X EA016 EA026

EA056 EB026 EC066 ED026

EE036 EH036 GB00 GB04

HA07

THIS PAGE BLANK (USPTO)